

養生後の環境の違いによるコンクリート表層部の化学的変化について

廣川 一巳*・奥田 弥生**・柳谷 豊***

On chemical change in concrete surface with different environment after curing

Kazumi HIROKAWA, Yayoi OKUDA, Yutaka YANAGIYA

要 旨

寒冷地の海洋コンクリートは夏季、冬季と1年中厳しい環境にさらされている。特に表層部は其中でも厳しい環境にあると言って過言ではない。海洋コンクリートの表層部におきる凍害、その中でも粗骨材の露出現象はメカニズムが明らかになっていない。本研究では、粗骨材の露出現象を化学的な面から検討することを目的として、凍結融解作用を受ける以前のコンクリート表層部が養生後の環境によってどんな化学的変化を受けているのかをX線回折による分析で調べようとするものである。

Abstract

Marine concrete in cold regions is exposed sever conditions in all season. Mechanism on phenomenon of exposed aggregates with frost damage is unknown. This paper is considered to chemical change on concrete surface to occur in different environment before freezing and thawing.

1. ま え が き

海洋コンクリート構造物は夏季には収縮や水の浸透による水分変化、日射による温度変化、海水の作用、空気中の炭酸ガスなどを表層部より受け、冬季には凍結融解作用を受ける。特に寒冷地におけるコンクリート表層部はこれらの作用を直接受けるため、いっそう厳しい環境条件におかれ、その結果スケーリング、ポップアウト、粗骨材露出現象などの凍害を起こすことがある。スケーリングの研究に関しては多くあるが、粗骨材露出現象については、鮎田¹⁾、佐伯ら²⁾からの報告があるもののほとんど研究されていない。粗骨材露出現象とはコンクリート表面から深さ2 mm付近のモルタルが粗骨材上面で剥離し、年数の経過とともに剥離面積は広がるが剥離深さは進行せず粗骨材が剥落することはない現象である。この粗骨材露出現象は構造物の機能を損なうことはないが施工後早くで一冬で発生することからコンクリート構造物に対する信頼性や美観を損ね、コンクリート

関係者はその対応に苦慮している。我々は粗骨材露出現象を防止する必要性があり、そのメカニズムを解明することの意義は大きいと考える。

この粗骨材の露出現象のメカニズムには、セメントペーストと粗骨材の界面に存在する遷移帯と呼ばれるポーラスな領域の関与があると考えられている。鮎田³⁾らの研究によると遷移帯と呼ばれる部分が夏季の乾燥収縮によってコンクリート表層部のセメントペーストと粗骨材との付着強度を低下させ、遷移帯に生じた空隙に侵入した水分が冬季の凍結融解作用によって膨張し、剥離を生じるのではないかと報告や、内川⁴⁾らの研究では遷移帯はモルタルおよびコンクリートいずれにおいても材齢1～3日の間に形成され、夏季の乾燥収縮を増加させるとの報告がある。この粗骨材とセメントペーストの界面は、材齢7日で最大の大きさになりそれ以降は小さくなっていくが、林、鮎田ら⁵⁾の研究では標準養生5日後屋外曝露したコンクリートは、他の条件より劣化の程度が小さいという結果がでている。

本研究では、粗骨材露出現象を化学的な面から検討することを目的として、凍結融解作用を受ける以前のコンクリート表層部が養生後の環境によってどんな化学的変化を受けているのかをX線回

* 環境都市工学科 助教授

** 物質工学科 助教授

*** 環境都市工学科 技官

表-1 配合表

	s/a (%)	単位量(kg/m ³)				AE減水剤(cm ³)	
		水	セメント	細骨材	粗骨材	減水剤	AE助剤
NP50	41	136	272	805	1199	2720	1620

折による分析で調べようとするものである。

2. 実験概要

2.1 使用材料

セメントは普通ポルトランドセメント（密度=3.15，以下NP），粗骨材は静内産（密度=2.77，吸水率1.02%），細骨材は鵜川産（密度=2.68，吸水率1.76%）を用いた。水は全て純水で行った。

2.2 配合

水セメント比は50%とし，スランプ5cm±1.5，空気量4.5%±0.5，粗骨材の最大寸法は25mmとして配合を決定した（表-1）。

2.3 養生条件

打ち込み後恒温恒湿室（20±3℃，80%以上）に入れ，24時間後脱型し，養生した。養生条件は，水中養生(w)及び打ち込み後から表面を湿布で覆う現場養生(g)とした。その後純水，海水，塩水で乾湿繰り返しを行った。乾湿の繰り返しは一週間に2時間各純水，塩水，海水に浸し，後は50%の20°±3の恒温室にて乾燥させた。これを所定材齢まで行った。比較のため，純水中で養生を継続したものや5日間の水中養生後乾燥を継続したものを作成した。試験開始材齢は5日(5)，28日(28)，60日(60)とした（表-2）。また，供試体作成時の性状を表に示す（表-3）。

表-2 養生・環境条件

養生	養生条件	材 齢
水中養生 (w)	純水(j) 海水(k)	5日(5) 28日(28)
現場養生 (g)	塩水(e) 乾燥(d)	60日(60)

表-3 練混ぜ性状

	練混ぜ温度	空気量	スランプ
NP50	21℃	4.0%	4.0cm

2.4 X線回折用試料の作成

図-1に示す大きさの供試体を作成し，厚さ3～4mmほどに切り出し，アセトンで水和反応を停止し，D-dry乾燥させ，表面から2mmまで（骨材上面とそれ以外）（以下骨材上面の部分を2mma，それ以外を2mm），2mm～5mmまで（以下5mm），5mm～10mmまで（以下10mm）のモルタル部分を採取し，74μm以下になるように乳鉢で粉砕したものを使用した。

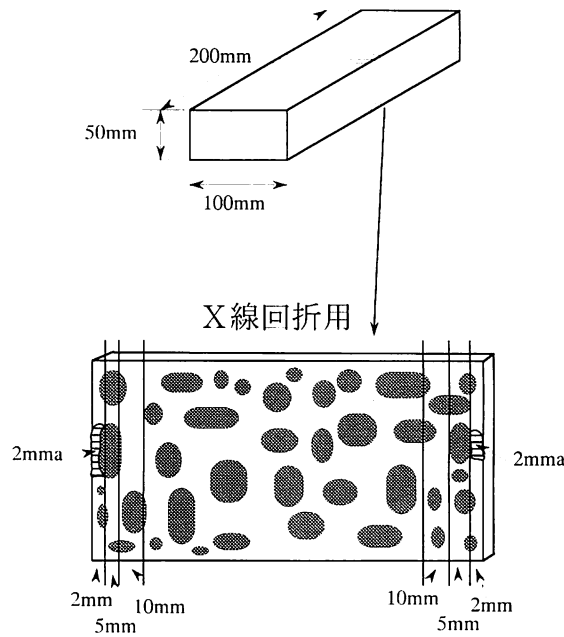


図-1 供試体と試料採取箇所

3. 実験結果および考察

3.1 深さ方向について

図-2は5日水中養生した供試体の深さ方向のX線回折結果である。この図より表面から10mmまでの深さにおいてはCa(OH)₂が多量に生成しているのがわかる。また，未水和のクリンカー鉱物のピークもみられる。Ca(OH)₂はセメントの水和では34°付近のピークが最強ではなく，18°のピークが最強となっている。このことは板状の結晶が多く生成していることが考えられる⁶⁾。

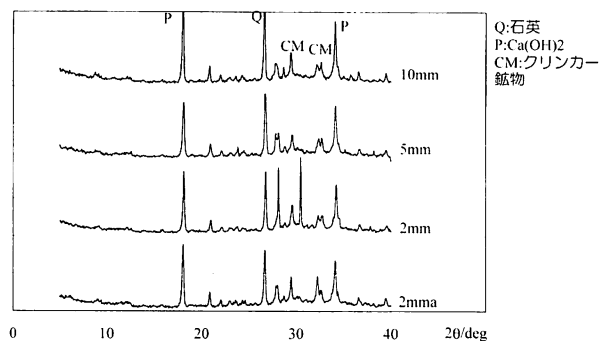


図-2 5日間水中養生（深さ方向）

図-3は供試体打込み後脱型せず、5日間湿布を掛けておいた現場養生の深さ方向のX線回折結果である。図-2に比べても湿布程度では水分の補給が少ないため $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークもあまり大きくでない。深さ方向でみてみると表面から深くなるにつれ多少ではあるが $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のピークが大きくなっており、表面よりは水和が進行することがわかる。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の 34° 、 18° のピークをみると、 34° の方がやや大きく、板状の結晶が発達していないことが考えられる。

図-4は材齢28日まで水中養生を続けた深さ方向のX線回折結果である。図-2と同様に深さに関係なく $\text{Ca}(\text{OH})_2$ が多く生成し、水和反応が進んでいることが分かる。クリンカー鉱物がわずかに残っている。また、表面から2mmまでの部分では CaCO_3 が確認され、わずかながら炭酸化が起きていることが考えられる。これは、養生水にとけ込んだ炭酸イオンとカルシウムイオンが反応して生成したものであると思われる。

図-5はさらに材齢60日まで水中養生を続けたもので、クリンカー鉱物のピークはほとんど見受けられず、水和がかなり進んでいることが考えられる。水和生成物のエトリンガイト、モノサルフェートのピークも小さいが確認できる。また、図-4と同様に表面から2mm部分では CaCO_3 がわずかに確認できる。

図-6は5日水中養生後相対湿度50%の室内で材齢28日まで乾燥を続けたものである。表面では内部に比べ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ の生成量が少なく、逆に CaCO_3 のピークが大きくでている。これは、内部の水分により、表面から進入してくる二酸化炭素の影響で表面付近が炭酸化されることが考えられる。また、クリンカー鉱物については養生後乾燥を続けているため、反応せず残っていると思われる。

図-7の5日水中養生後材齢60日まで乾燥を続けたものだが、図-6とほとんど変わらないものにな

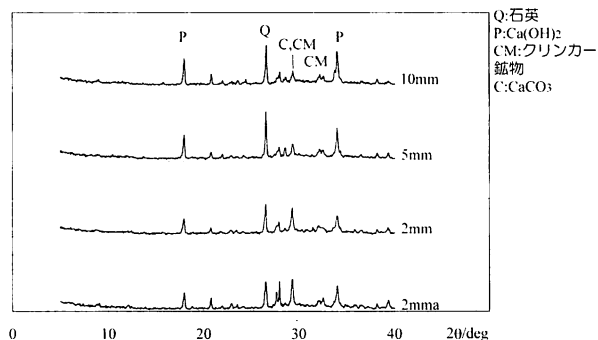


図-3 5日間現場養生（深さ方向）

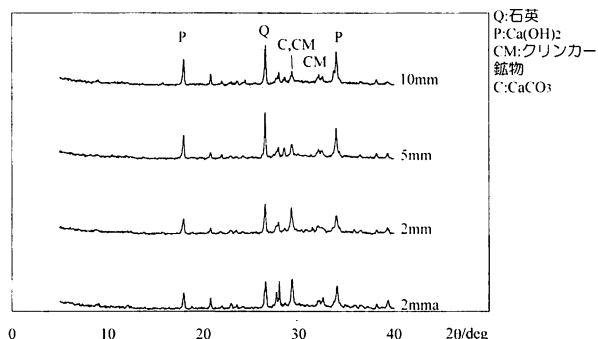


図-4 材齢28日まで水中養生（深さ方向）

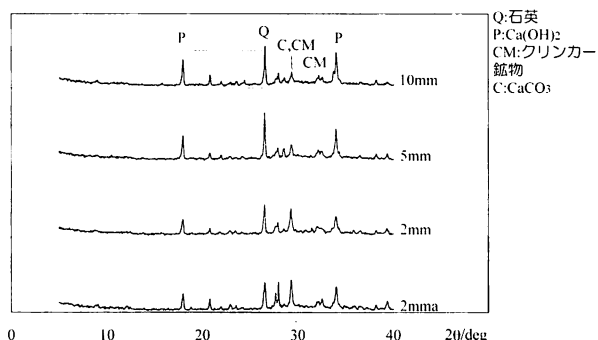


図-5 材齢60日まで水中養生（深さ方向）

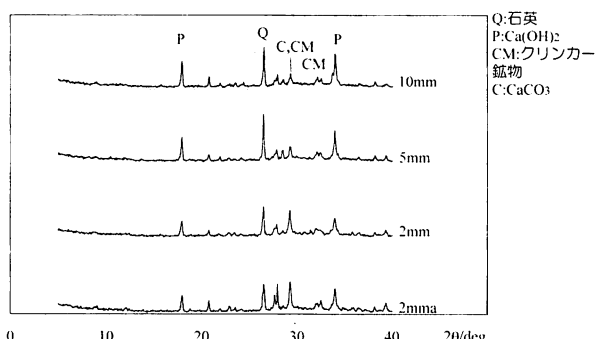


図-6 5日間水中養生後材齢28日まで乾燥（深さ方向）

っている。これは、表層部つまり表面から10mmまでは水分がほとんどなく、水和がほとんど行われていないことが考えられる。

図-8、図-9は5日間現場養生後材齢28日、60日まで塩水で乾湿繰り返しをさせたもので、表面から2mmまでは炭酸化を強く受けているが、5mm、10mmではそれほど強くない、さらに材齢60日で

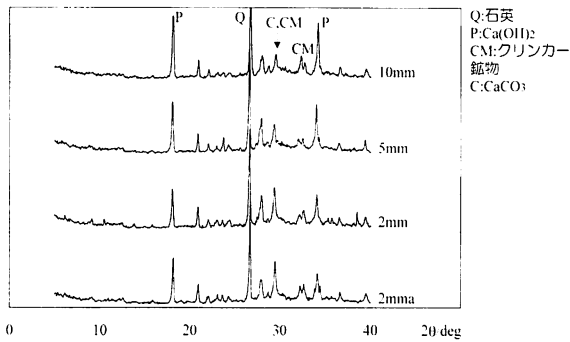


図-7 5日間水中養生後材齢60日まで乾燥（深さ方向）

はフリーデル氏塩のピークが確認できる。クリンカー鉱物のピークについては材齢60日において表面部分の反応がほぼ終了したため見られなくなっている。

図-10、図-11は図-8、図-9に対し、5日間水中養生したものである。5日間現場養生とはほぼ同じ傾向を示している。つまり、初期養生として5日間水中にしても、5日間乾かないようにしても、その後の繰返し環境において同じであればほぼ生成物質は変わらないことが考えられる。

図-12、図-13は5日間水中養生後海水で材齢28日、材齢60日乾湿繰返しを行ったものである。図-10、図-11の塩水とはほぼ同様の結果となった。海水の成分中の塩化物以外のイオンの影響が少なく、結果的に塩水と同じようなX線回折結果となったことが考えられる。

図-14は純水で5日間水中養生後乾湿繰返しを材齢60日まで行ったものである。塩化物イオンによるフリーデル氏塩のピークがないだけで、他のやのピークは塩水、海水と同じような傾向ででてくる。乾湿の繰返しにおいては、表面から10mmまでの間では、X線回折でてくる化学組成は塩化物イオンによるフリーデル氏塩を除けばほぼ同じような傾向を示した。また、は34°付近のピークの方が大きいので、板状の結晶が発達していないことが考えられる。

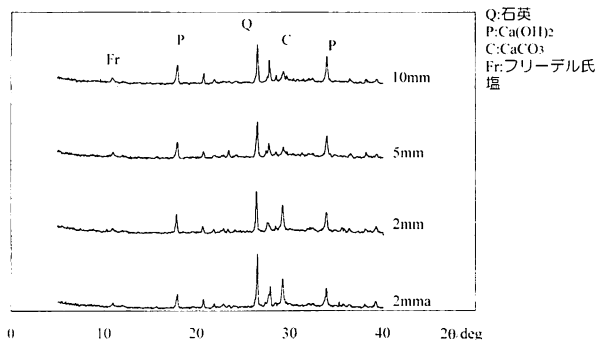


図-11 5日間水中養生後材齢60日まで塩水乾燥返し（深さ方向）

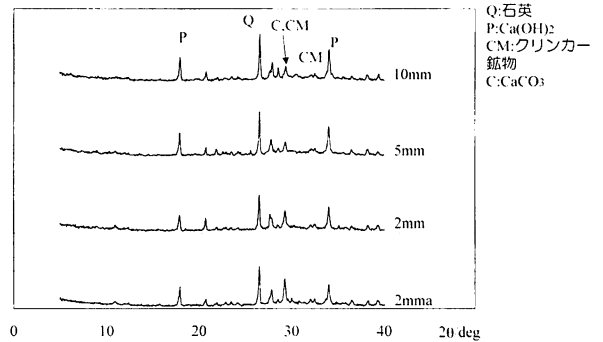


図-8 5日間現場養生後材齢28日まで塩水乾燥返し（深さ方向）

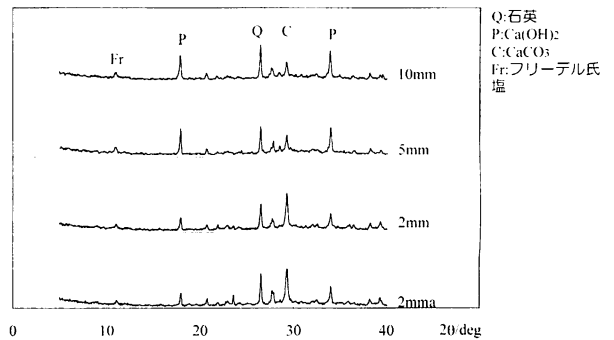


図-9 5日間現場養生後材齢60日まで塩水乾燥返し（深さ方向）

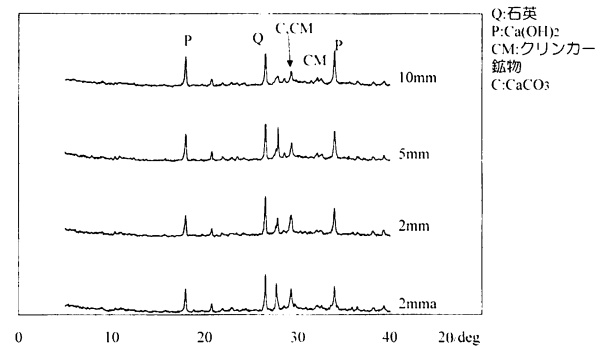


図-10 5日間水中養生後材齢28日まで塩水乾燥返し（深さ方向）

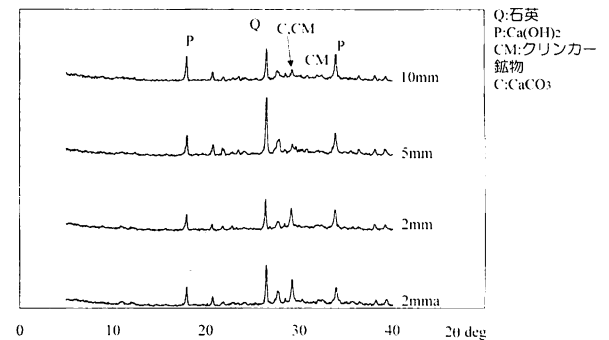


図-12 5日間水中養生後材齢28日まで海水乾燥返し（深さ方向）

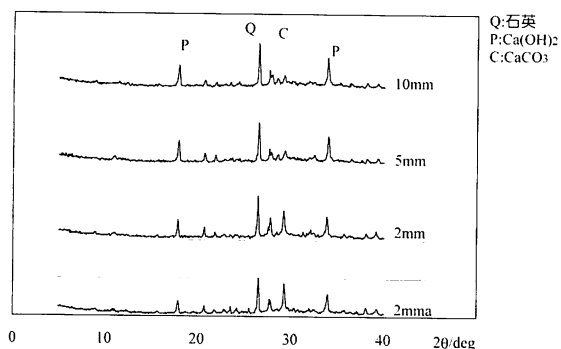


図-13 5日間水中養生後材齢60日まで海水乾燥返し（深さ方向）

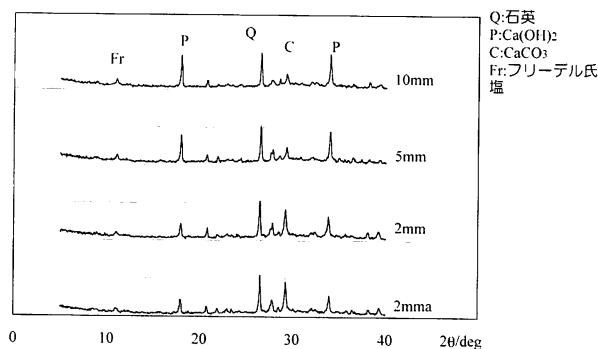


図-14 5日間水中養生後材齢60日まで純水乾燥返し（深さ方向）

図-15は深さ2mmの骨材上面の部分の材齢28日における養生・環境の違いを比較したX線回折結果である。これによると、水中養生を28日間続けたものや、5日間水中養生をした後、材齢28日まで乾燥を続けたもの以外は $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や CaCO_3 ほぼ同様のピークを示した。クリンカー鉱物も若干見られる。また、塩化物イオンの影響によるフリーデル氏塩のピークも明確に見られず、今回の実験の材齢28日においてはどの養生・乾湿の繰返しにおいても差が見られなかった。

図-16は同じく深さ2mmまでの材齢60日における骨材上面のX線回折結果である。材齢28日とほぼ同様の $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や CaCO_3 のピークを示した。ただし、塩化物イオンに関する海水、塩水の乾湿繰返しについてはフリーデル氏塩のピークが見られた。このフリーデル氏塩に関しては他の化学分析を行わなければ不明な点が多いが、材齢28日と60日を比較すると60日の長期材齢では存在しているので、さらに繰返しを続けることにより他の物質に変わることも考えられる⁷⁾。

4. ま と め

以上の結果をまとめると以下のことが分かった。

1. 水中養生を続けると $\text{Ca}(\text{OH})_2$ のX線ピークの現れかたから板状の結晶が晶出しやすい。
2. 水中養生後乾燥させると表面近くの2mmまでは炭酸化を受けるが5mm, 10mmはあまり影響を受けていない。
3. 5日間水中養生や湿布で表面覆いを乾かさなような養生をしてもその後乾湿の繰返しを行なうと、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ や CaCO_3 の生成の仕方はさほどかわらない。
4. 塩水・海水の乾湿繰返し条件では、材齢28日ではフリーデル氏塩は明確に見られなかったが、材齢60日ではピークを見ることが出来た。

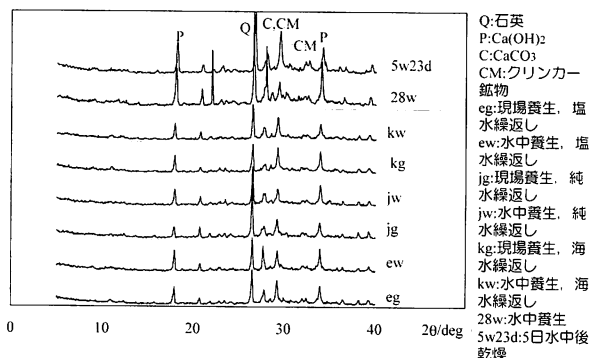


図-15 深さ2mmの材齢28日の養生・環境条件の違い

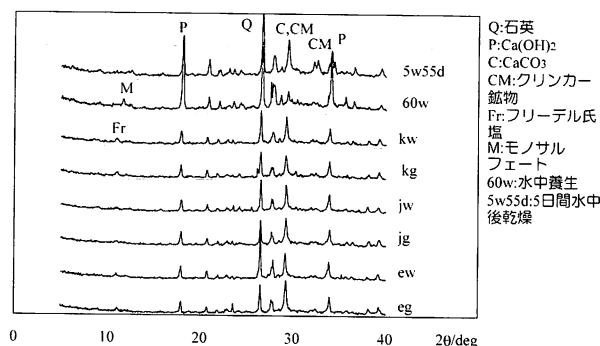


図-16 深さ2mmの材齢60日の養生・環境条件の違い

5. 乾湿の繰返しを行うと、の最強ピークが水中養生とは異なり、 34° 付近に見られる。

まだ不明な点もあるため、他の化学実験等で化合物の特定をして行きたい。また、水セメント比50%の普通ポルトランドセメントしか行っておらず他の水セメント比や他のセメントについても行っていきたい。

本研究を行うにあたり、本校協力会からの奨学金を利用させていただいたことここから感謝を申し上げます。また、X線回折装置を貸していただいた物質工学科ならびに装置の使用にあたりお世話になった物質工学科古崎 毅教授、遠藤俊二技官に深く感謝を申し上げます。本実験を全般にわたり協力していただいた、本校卒業生、鈴木靖男氏、佐藤敬太氏、佐藤寛之氏に深く感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 鮎田，林：寒冷地の海岸コンクリート構造物の表面剥離について，セメント技術年報34，1980
- 2) 佐伯，鮎田，前川：北海道における海岸および港湾コンクリート構造物の凍害による表面剥離損傷，土木学会論文報告集第327号，1982
- 3) 鮎田，林，佐伯，藤田：海洋コンクリートの剥離損傷に及ぼす粗骨材とモルタルの界面性状の影響，セメント技術年報37，1983
- 4) 内川 浩：セメントペーストと骨材の界面構造・組織がコンクリートの性質に及ぼす影響，コンクリート工学vol.33，No.9，1995
- 5) 鮎田，林：海水の作用を受けるセメントの凍結融解に対する耐久性，セメント技術年報35，1981
- 6) 小林他：コア採取によるコンクリート構造物の劣化診断法，第9章，森北出版，1998
- 7) 太田，佐伯訳：コンクリートの耐久性，4章コンクリートに対する塩化物の作用，セメント協会，1999

(平成13年11月30日受理)